

DIALOG(R) File 347:JAPIO  
(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02277360  
TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

PUB. NO.: 62 -194260 [JP 62194260 A]  
PUBLISHED: August 26, 1987 (19870826)  
INVENTOR(s): HATA MASAAKI  
FUJIWARA AKIO  
APPLICANT(s): MITSUI TOATSU CHEM INC [000312] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 61-035353 [JP 8635353]  
FILED: February 21, 1986 (19860221)  
INTL CLASS: [4] G03G-009/08  
JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines)  
JOURNAL: Section: P, Section No. 665, Vol. 12, No. 46, Pg. 151,  
February 12, 1988 (19880212)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a resin for a toner having good balance of fixing, offsetting and blocking by adding a hydrocarbon group which is long to some extent to a glycidyl group-containing copolymer.

CONSTITUTION: This toner consists essentially of the resin formed by mixing the compound expressed by the constitutional formula R-A at 0.5-1mol per mol of the glycidyl group or .beta.-methylglycidyl group in the copolymer formed by the co-polymerization of 2-30wt% vinyl monomer containing the glycidyl group or .beta.-methylglycidyl group and styrene and/or 98-70wt% polymerizable unsaturated carboxylate and having 20-80 deg.C glass transition temperature with said copolymer. In the formula, R is an alkyl group of 8-32C or alkenyl group A:COOH, etc. The toner for electrophotography having a low fixing start temperature and excellent offset characteristic and blocking characteristic is thus obtained



DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

6198342

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 62194260 A2 870826 <No. of Patents: 002>

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date   | Applic No  | Kind | Date   |         |
|-------------|------|--------|------------|------|--------|---------|
| JP 62194260 | A2   | 870826 | JP 8635353 | A    | 860221 | (BASIC) |
| JP 96023713 | B4   | 960306 | JP 8635353 | A    | 860221 |         |

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 8635353 A 860221

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 62194260 A2 870826

TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY (English)

Patent Assignee: MITSUI TOATSU CHEMICALS

Author (Inventor): HATA MASAAKI; FUJIWARA AKIO

Priority (No,Kind,Date): JP 8635353 A 860221

Applic (No,Kind,Date): JP 8635353 A 860221

IPC: \* G03G-009/08

CA Abstract No: ; 108(18)159010Y

Derwent WPI Acc No: ; C 87-280472

JAPIO Reference No: ; 120046P000151

Language of Document: Japanese

Patent (No,Kind,Date): JP 96023713 B4 960306

Patent Assignee: MITSUI TOATSU CHEMICALS

Author (Inventor): HATA MASAAKI; FUJIWARA AKIO

Priority (No,Kind,Date): JP 8635353 A 860221

Applic (No,Kind,Date): JP 8635353 A 860221

IPC: \* G03G-009/087

Language of Document: Japanese



⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月26日

G 03 G 9/08

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 電子写真用トナー

⑮ 特 願 昭61-35353

⑯ 出 願 昭61(1986)2月21日

⑰ 発 明 者 秦 正 昭 藤沢市下土棚1964-5

⑱ 発 明 者 藤 原 昭 夫 横浜市戸塚区小菅ヶ谷町1612

⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

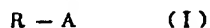
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

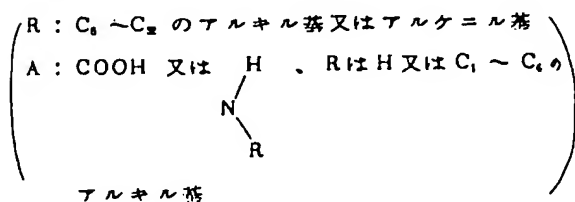
電子写真用トナー

## 2. 特許請求の範囲

グリシジル基又は、 $\beta$ -メチルグリシジル基を含むビニール単量体2~30重量%とスチレン及び又は重合性不飽和カルボン酸エステル98~70重量%とを共重合してなるガラス転移点20~80℃の共重合体(A)に、該共重合体(A)中のグリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基1モル当り、下記構造式(I)で表わされる化合物(B)を0.5~1モル混合し、ついで反応してなる樹脂を主成分とすることを特徴とする電子写真用トナー。



但し



## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真用トナーに関するものである。詳しくは加熱圧着法に於いて、低温で良好な定着性を示し、しかも鮮明な複写画像が得られる電子写真用トナーに関するものである。

## 〔従来の技術とその問題点〕

一般にPPC複写機やプリンターに於ける電子写真法は光感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、紙等の被定着シート上にトナー画像を転写した後、熱ロールで加熱圧着する方法が現在主流を占めている。これは加熱加圧下で定着を行うので迅速でしかも熱効率が極めて良好であり、従つて定着効率が良いのである。最近、この加熱圧着法に於いて、複写機の複写スピードの高速化に伴い、熱ロールの回転スピードもアップし、定着時間が短縮、即ち供給される熱量が少なくなるので、低温で軟化するトナーの出現が望まれてきた。

これらを、解決するのにトナー配合技術、例え

ば軟化剤を使用する等の方法も考えられるが、基本的にはトナーの大部分を占める樹脂に落因する場合が多く、樹脂側に上記特性の改良が要請されている。例えば、樹脂のガラス転移点(T<sub>g</sub>)を低くすればよいが、そうするとブロッキング性が悪化、トナー微粒子が団塊化してしまう等の問題が派生してしまう。又同上の樹脂の分子量を下げることによつても低温定着化出来るが、そうするとオフセット性が悪化してしまう。又オフセット性を改良する為一部架橋あるいは高分子と低分子とを混合することも考えられるが、そうするとT<sub>g</sub>が上昇し、軟化点が上昇してしまう等、定着、オフセット、ブロッキングのバランスがなかなか取り難いのが現状である。

本発明はこの定着、オフセット、ブロッキングのバランスの良好なトナー用樹脂の実現を目的とするものである。

[問題点を解決するための手段]

本発明者らは上記バランスの良好な樹脂の実現を達成する為、種々検討した結果、グリシジル基

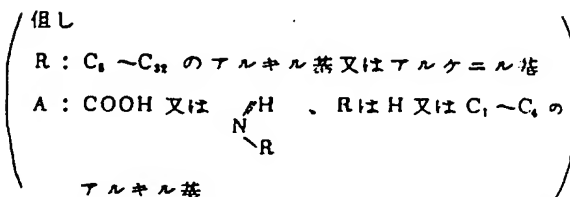
ンアクリル系にある程度長い炭化水素基を付加させることにより樹脂同志のからみ合いが多くなり、高温時の粘度低下が少なくなり、オフセット性が向上すると考えられる。又低温での軟化点は逆に僅かであるが下がり、低温定着性がアップしたものと考えられる。

前記共重合体(A)はグリシジル基又はβメチルグリシジル基を含有するビニール単量体、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸βメチルグリシジル、メタクリル酸βメチルグリシジル、アリルグリシジルエーテル及びアリルβメチルグリシジルエーテル等の1種以上と、スチレン及び又は重合性不飽和カルボン酸エステルとを溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の重合方法によつて、共重合させることによつて得られる。スチレン及び又は重合性不飽和カルボン酸エステルの例としては、スチレン、αメチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニールトルエン、クロルスチレンの如きスチレン系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチ

ル含有共重合体にある程度長い炭化水素基を付加させることにより、上記バランスが改良されることを見出し本発明を完成した。

即ち本発明はグリシジル基又はβメチルグリシジル基を含有するビニール単量体2〜30重量%とスチレン及び又は重合性不飽和カルボン酸エステル98〜70重量%とを共重合してなるガラス転移点20〜80℃の共重合体(A)に、該共重合体(A)中のグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基1モル当り、下記構造式で表わされる化合物(B)を0.5〜1モル混合し、ついで反応してなる樹脂を主成分とすることを特徴とする電子写真用トナーである。

R-A (I)



本発明の効果発現理由はよく判らないがスチレ

ン、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフリル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル等のアクリル酸エステル類、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸フルフリル、メタアクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシブチル等のメタアクリル酸エステル類、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル等の不飽和二塩基酸ジアルキルエステル類、がある。又本効果を阻害しない範囲に於いてアクリロニトリル、メタクリロ

ニトリル、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ビニールピロリドンの如き含窒素単量体等を一部共重合してもさしつかえない。

本発明に於ける共重合体(A)に含まれるビニール単量体の共重合割合は2~30重量%であり、2重量%未満では樹脂分子1個当りの( $\beta$ メチル)グリシジル基の個数が少なく、からみ合いが少なく、効果が発現しない。又30重量%を越えると化合物(B)との反応物のT<sub>g</sub>の低下が大きく、ブロッキングを起こし易い。

又上記共重合体(A)のガラス転移点が20℃未満ではトナーが固結して粉状を保ちえず不適であり、80℃を越えると定着性が悪くなる。

尚、T<sub>g</sub>はDSCを用いて測定し、ピークの立ち上がり点をもつてT<sub>g</sub>とする。

本発明に於いて、化合物(B)としては例えばベラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、ミスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキシン酸、ペヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、ラクセル酸等

の飽和脂肪酸類、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアロール酸等の不飽和脂肪酸類、オクチルメチルアミン、ラウリルメチルアミン、ステアリルメチルアミン等のアミン類があり、これら化合物(B)の共重合体(A)に含まれるグリシジル基又は $\beta$ メチルグリシジル基(グリシジル基及び $\beta$ メチルグリシジル基が存在する場合はその合計量)1モルに対し、0.5~1モル混合させることが必要であり、0.5モル未満では効果の発現が少ない。化合物(B)と共重合体(A)との反応は(A)と(B)とを混合し、次いで150℃以上に加熱することによつて達成されるが、未反応物が多く存在するとブロッキング性やチャージ特性が悪化するので、好ましくは混合した化合物(B)の95%以上反応させることが必要である。

又本発明のトナーの製造に際しては上記共重合体(A)と化合物(B)との反応物と共に他の熱可塑性樹脂、例えばポリウレタン樹脂、ポリアミド、ポリエステル樹脂、ポリビニールブチラール樹脂、

シリコン樹脂等本発明の目的を阻害しない範囲で混合使用してもよい。

更に上記共重合体(A)と化合物(B)との反応物と共にカーボンブラック、磁性粉等の着色剤、例えばニグロシン、含金属アゾ染料等の荷電調整剤、オフセット防止剤等を適宜選択して添加し、ヘンシェルミキサー等で混合した後、ニーダーあるいは2軸の混練機で混練し、冷却粗砕後ジェットミルにて微粉砕し、更に空気式分級器にて分級し、通常10~15 $\mu$ の範囲の粒子を集めてトナーとする。トナー中の共重合体(A)と化合物(B)を混合、反応してなる樹脂の量は特に制限はないが、通常35~95重量%である。

〔実施例〕

以下実施例を示し、本発明を更に具体的に説明する。尚具体的な説明がない限り、単位は重量部である。

実施例1

表1の組成の単量体1000部を攪拌器、還流冷却器、N<sub>2</sub>導入管、温度計付き5ℓ4つ口フラスコ

に入れ、N<sub>2</sub>置換後120℃にて5時間重合し、次いで、酢酸エチルを3000部入れ、還流下、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル10部ずつ1時間毎に5回添加し重合を完結させ、次いで溶剤を留去せしめた。得られた共重合体のT<sub>g</sub>の測定結果を表1に示す。実験番号1~7においてはこの共重合体のグリシジル基1モルに対しステアリン酸1モルを加え150℃で、3時間反応させた。このようにして得られた樹脂100部、カーボンブラック(MA-100三菱化成製)8部、ポリプロピレンワックス3重量部、スピロンブラックTRH 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合、2軸押出機で140℃で熔融混練後、冷却粗砕後、ジェットミルにて微粉砕し、分級を行つて粒子径5~15 $\mu$ mのトナーを製造した。ついで、エライト系キャリア(F-150日本鉄粉製)97部に対し、上記トナー3部を混合し、現像剤とした。市販の複写機(レオドライ7815東芝製)を定着温度が可変になる様に改造したものを用いて評価した。又実験番号8についてはステアリン酸と反応を行なわない

外は全く同様にしてトナー化し、評価を行った。

その結果を表-1に示す。

#### 実施例 2

実施例 1 の実験番号 4 と同一組成で、かつ同一方法にて重合した。重合終了液に表-2 に示した比率でラウリン酸を加えて、加熱脱溶剤を行い、最終的に 190℃、10mmHg にて 1 時間真空放置した。得られた反応物を実施例と同一の方法にてトナー化し、同様に評価した。その結果を表-2 に示す。

#### 〔測定方法〕

1. 酸反応率 ... 入れた酸の残量を常法の酸価測定

方法 (JIS-K-5400-8-5-1)

に準じて測定し、反応率を求めた。

2. 定着開始温度

... 複写機の熱ロール温度を変えて複写し、得られたコピー部分にセロテープを貼り、それを引きはがした時セロテープ側にトナーが移行するか否かで判定する。移行しな

い最低の温度をもつて定着開始温度とする。

#### 3. オフセット発生温度

... 複写機の熱ロール温度を変えて複写し、熱ロールが 1 回転したのち前の画像が一部地肌にも再転写されるか否かを判定する。再転写され始める温度をもつてオフセット発生温度とする。

表 - 1

| 実験番号                  |              | 1    | 2           | 3           | 4           | 5    | 6           | 7           | 8    |
|-----------------------|--------------|------|-------------|-------------|-------------|------|-------------|-------------|------|
| 単<br>量<br>体<br>組<br>成 | ス テ レ ン      | 69   | 70          | 65          | 60          | 50   | 60          | 65          | 60   |
|                       | n-ブチルメタクリレート | 30   | 25          | 20          | 15          | 15   | 10          |             | 15   |
|                       | n-ブチルアクリレート  |      |             |             |             |      | 15          |             |      |
|                       | フマール酸ジオクチル   |      |             |             |             |      |             | 20          |      |
|                       | グリシジルメタクリレート | 1    | 5           | 15          | 25          | 35   | 15          | 15          | 25   |
| 測 定 T <sub>g</sub>    |              | 58℃  | 59℃         | 57℃         | 57℃         | 58℃  | 59℃         | 57℃         | 57   |
| ステアリン酸反応率             |              | 98   | 100         | 98          | 99          | 100  | 98          | 100         | 0    |
| 定着開始温度                |              | 150  | 150         | 145         | 140         | 140  | 145         | 145         | 160  |
| オフセット発生温度             |              | 220℃ | 240℃        | 同 左         | 同 左         | 同 左  | 同 左         | 同 左         | 220  |
| ブロッキング性               |              | ◎    | ◎           | ◎           | ◎           | △    | ◎           | ◎           | ◎    |
| 備 考                   |              | 比較示例 | 本発明の<br>示 例 | 本発明の<br>示 例 | 本発明の<br>示 例 | 比較示例 | 本発明の<br>示 例 | 本発明の<br>示 例 | 比較示例 |

表 - 2

| 実験番号             | 9    | 10          | 11          | 12   |
|------------------|------|-------------|-------------|------|
| ラウリン酸/グリシジルエステル比 | 0.3  | 0.6         | 1.0         | 1.2  |
| 定着開始温度           | 140  | 140         | 140         | 140  |
| オフセット発生温度        | 220℃ | 240℃        | 240℃        | 230℃ |
| ブロッキング性          | ◎    | ◎           | ◎           | △    |
| 備 考              | 比較示例 | 本発明の<br>示 例 | 本発明の<br>示 例 | 比較示例 |



4.ブロッキング性

... 100mlポリビン中に 20g トナーを入れ、50℃の熱風乾燥機にて 48 時間放置後、トナーを取り出し、固結状態を判定する。

◎ ... 全く塊なし。

○ ... 塊を手で少し触れると塊がくずれる。

△ ... 塊を少し強く触れると塊がくずれる。

× ... 完全に固結。

〔 発明の効果 〕

実施例 1 より明らかなように本発明のトナーは定着開始温度が低く、オフセット性、ブロッキング性にも優れている。これに対しグリシジルメタクリレートの量が本発明外である場合（実験番号 1 . 8 ）はオフセット性、やブロッキング性のバランスが悪い。又ステアリン酸を使用しない場合（実験番号 8 ）は定着性が悪い。

又実施例 2 よりラウリン酸の量が本発明よりも

多い場合（実験番号 1 2 ）はブロッキング性とオフセット性が劣り、少ない場合（実験番号 8 ）はオフセット性が劣る。

以上より本発明のトナーは極めて性能的にバランスのとれたものであることは明らかなで、その意義は大きい。

特許出 願 人

三井東圧化学株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)